(19) 

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) N.° de publicación: ES 2 036 192

(51) Int. Cl.[5]: C07C 271/24

A61K 6/08

A61C 13/087

(12) TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **87110146.5**

(86) Fecha de presentación : **14.07.87**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0 254 185**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.88**

(54) Título: **Derivados del ácido (met)-acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo [5.2.1.0$^{2.6}$] decano.**

(30) Prioridad: **25.07.86 DE 36 25 204**
03.02.87 DE 37 03 120

(45) Fecha de la publicación de la mención BOPI: **16.05.93**

(45) Fecha de la publicación del folleto de patente: **16.05.93**

(73) Titular/es: **Bayer AG**
Konzernverwaltung Rp Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk, DE

(72) Inventor/es: **Reiners, Jürgen;**
Podszun, Wolfgang y
Winkel, Jens

(74) Agente: **Herrero Antolín, Julio**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art° 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

La invención se refiere a nuevos derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$] decano, a su obtención y a su empleo como componentes monómeros para materiales dentales.

Se conoce el empleo de derivados del ácido (met) - acrílico polifuncionales como componentes para materiales para empastes dentales. Asi se describen en la EP - A 0 017 936 ésteres del ácido acrílico y ésteres del ácido met - acrílico de pentaeritrita. Los monómeros allí descritos proporcionan, en combinación con materiales de carga inorgánicos, materiales dentales, que presentan una contracción de polimerización indeseable, que conduce a la formación de intersticios entre el diento y el material de empaste.

En la US 4 554 336 se describen derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, para adhesivos en el campo dental, en los que los grupos uretano están substituidos por restos que contienen un grupo (met) - acrilato. Estos compuestos muestran, como componentes en masas dentales, propiedades insuficientes, especialmente una solidez demasiado reducida en la práctica.

Se han encontrado nuevos derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de la fórmula (I)

$$A \left[(-O-\underset{R^1}{CH}-\underset{R^2}{CH}-)_n - O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-X-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Z-(-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R^3}{C}=CH_2) \right]_r$$

(I),

en la que

A significa un resto alifático con 2 a 20 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contienen en caso dado de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 24 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 26 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y representan hidrógeno, o diferentes y representan hidrógeno y metilo,

n significa, independientemente para cadena que parte de A, un número de 0 a 5,

x significa el grupo

R^4, $-CH_2-$, $-CH2$, R^5

en el que

R^4 y R^5 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, alcoxi inferior, alquilo inferior o trifluormetilo,

Z significa un resto hidrocarbonado divalente, con 3 a 15 átomos de carbono, alifático, de cadena lineal o de cadena ramificada, que puede contener, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno y que, en caso dado puede estar substituido por 1 a 4 restos de (met) - acrilato adicionales, y

R^3 significa, independientemente para cada cadena que parte de A, hidrógeno o metilo.

Los materiales dentales, en los que se ha partido de los derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo/5.2.1.$0^{2.6}$/, según la invención, muestran, sorprendentemente, una contracción de polimerización sensiblemente menor y una solidez mayor y, por lo tanto, son especialmente adecuados para la aplicación en la práctica.

En el ámbito de la presente invención los substituyentes pueden tener los significados siguientes:

Un resto alifático (A) puede ser un resto hidrocarbonado con 2 a 20, preferentemente con 3 a 12 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada. A modo de ejemplo pueden citarse los restos alifáticos siguientes:

C_2H_5 -C(CH_2 -)(CH_2 -) - CH_2 , CH_3 -C(CH_2 -)(CH_2 -) - CH_2 - , CH_3 -C(CH_3)(CH_2 -) - CH_2 - , - CH_2 - CH_2 - ,

CH_3 -CH(-) - CH_2 - , - CH_2 -CH(-) - CH_2 - , - CH_2 -C(CH_2 -)(CH_2 -) - CH_2 - ,

- CH_2 -CH(-) - $(CH_2)_3$ - CH_2 - , - CH_2 -C(CH_2)(CH_2 -) - CH_2 - O - CH_2 -C(CH_2 -)(CH_2 -) - CH_2 -

Un resto aromático (A) puede ser un resto hidrocarbonado aromático con 6 a 24, preferentemente con 6 a 14 átomos de carbono. A modo de ejemplo pueden citarse los restos aromáticos siguientes:

CH_3 CH_3 , , CH_3 ,

, CH_2

Un resto aralifático (A) puede ser un resto hidrocarbonado con una parte alifática, de cadena lineal o ramificada y una parte aromática con 7 a 26 átomos de carbono, conteniendo la parte aromática preferentemente de 6 a 12 y la parte alifática preferentemente de 1 a 14 átomos de carbono. A modo de ejemplo pueden citarse los restos aralifáticos siguientes:

Un resto cicloalifático (A) puede ser un resto hidrocarbonado cíclico con 6 a 26 átomos de carbono, preferentemente con 6 a 14 átomos de carbono. A modo de ejemplo pueden citarse los restos cicloalifáticos siguientes:

(Ver fórmulas en la página siguiente.)

Los restos A pueden contener, preferentemente en la parte alifática o cicloalifática, de 1 a 2, preferentemente 1 átomo de oxígeno, de forma que, por ejemplo, se presenten éteres alifáticos o bien cicloalifáticos.

Pueden citarse de forma especialmente preferente los restos A siguientes: etileno, propileno, 2,2 - bismetilen - butan - 1 - ilo, 2,2 - bismetilen - propan - 1 - ilo,2,2 - bis - metilen - propan - 1,3 - diilo,1,1' - oxi - bis[(2,2 - metilen) - propan - 1,3 - diilo],propan - 1,2,3 - triilo,1,6 - hexametileno, 1,4 - tetrametileno, 1,4 - fenileno, xilileno, 1,4 - ciclohexileno, 1,4 - bismetilen - 1,4 - ciclohexano, 2,2 - bis(1,4 - fenilen) propano,3(4),8(9) - bismetilen - triciclo$[5.2.1.0^{2.6}]$ decano y sus isómeros, 4 o 5,9 - bismetilen - 3,8 - dimetil - triciclo$[5.2.1.0^{2.6}]$decano.

Son especialmente preferente los restos 2,2 - bismetilenbutan - 1 - ilo, propan - 1,2,3 - triilo, 2,2 - bismetilenpropan - 1,3 - diilo y 3(4),8(9) - bismetilen - triciclo - $[5.2.1.0^{2.6}]$decano.

En el grupo R^4 o bien R^5, alquilo inferior puede significar un resto hidrocarbonado de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono. A modo de ejemplo pueden citarse los restos siguientes: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc. - butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo e isohexilo, serán preferentes los restos metilo y etilo.

Alcoxi inferior puede significar un resto hidrocarbonado de cadena lineal o de cadena ramificada, enlazado a través de oxígeno, con 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono. A modo de ejemplo pueden citarse los restos alcoxi inferior siguientes: metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, pentoxi, isopentoxi, hexoxi e isohexoxi. Son preferentes los restos metoxi y etoxi.

Halógeno puede significar fluor, cloro, bromo o yodo. Halógenos preferentes son fluor y cloro.

Como grupos X se citarán a modo de ejemplo:

El grupo X preferente es el resto

Un resto hidrocarbonado divalente (Z) puede significar un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada alifático con 3 a 15 átomos de carbono, preferentemente con 3 a 10 átomos de carbono. El resto Z puede contener en caso dado de 1 a 3 puentes de oxígeno, preferentemente de 1 a 2 puentes de oxígeno. También es posible que el resto Z esté substituido por 1 a 4, preferentemente 1 a 2 restos (met) - acrilato. A modo de ejemplo pueden citarse los restos siguientes:

(Ver fórmulas en la página siguiente.)

$$-CH(CH_3)-CH_2- \quad , \quad -CH_2-C(C_2H_5)(CH_2-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2)-CH_2- \quad , \quad -CH_2-C(CH_2-O-C(=O)-C(H)=CH_2)(CH_2-O-C(=O)-C(H)=CH_2)-CH_2- \quad ,$$

$$-CH_2-C(CH_2-O-C(=O)-C(H)=CH_2)(-CH_2)-CH_2-O-CH_2-C(CH_2-O-C(=O)-C(H)=CH_2)(CH_2-O-C(=O)-C(H)=CH_2)-CH_2-O-C(=O)-C(H)=CH_2 \quad ,$$

$$-CH_2-C(CH_3)(-CH_2)-CH_2-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2 \quad ,$$

$$-CH_2-C(CH_2-O-C(=O)-C(H)=CH_2)(-CH_2)-CH_2-O-CH_2-C(CH_2-O-C(=O)-C(H)=CH_2)(CH_2-O-C(=O)-CH=CH_2)-CH_2-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2 \quad ,$$

Serán preferentes derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de la fórmula (I), en los que

A significa un resto alifático con 3 a 12 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contiene, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 14 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 14 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y significa nhidrógeno o son diferentes y significan hidrógeno y metilo,

n significa para cada una de las cadenas que sale de A, independientemente, un número de 0 a 5,

X significa el grupo

Z significa un resto hidrocarbonado divalente con 3 a 10 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, alifático, que puede contener, en cada caso, 1 o 2 puentes de oxígeno y que puede estar substituido, en caso dado por 1 o 2 restos de (met) - acrilato, y

R^3 significa independientemente, para cada cadena que sale de A, hidrógeno o metilo.

Son especialmente preferentes los derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de la fórmula (I), en los que

A significa el resto 2,2 - bismetilen - butan - 1 - ilo, el resto propan - 1,2,3 - triilo, el resto 2,2 - bismetilenpropan - 1,3 - diilo o el resto 3(4),8(9) - bismetilen - triciclo[5.2.1.0$^{2.6}$]decano,

r significa el número de cadenas que sale de A y representa el número 3 o 4,

R^1 y R^2 son iguales y significan hidrógeno o son diferentes y significan hidrógeno y metilo,

n significa independientemente para cada cadena que sale de A, el número 0 a 5,

X significa el grupo

Z significa un resto hidrocarbonado divalente de cadena lineal o ramificada con 3 a 10 átomos de carbono, alifático, que puede contener, en caso dado 1 puente de oxígeno y que puede estar substituido, en caso dado, por 1 resto (met) - acrilato, y

R^3 significa, independientemente para cada una de las cadenas que salen de A, hidrógeno o metilo

A modo de ejemplo pueden citarse los derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo[5.2.1.0$^{2.6}$]decano siguientes:

(Ver fórmulas en las páginas siguientes.)

CH_3
$CH_3CH_2-C-[CH_2-O-\underset{\|}{\overset{}{C}}-NH-CH_2-$
O
$CH_2-NH-C-O-CH_2-CH_2O-C-C=CH_2]_3$
$O \quad O$

$C-[CH_2-O-C-NH-CH_2-$
O
$CH_2-NH-C-O-CH-CH_2-O-C-CH=CH_2]_4$
$O \quad CH_3 \quad O$

$O \quad CH_3$
$C-[CH_2-O-C-NH-CH_2-$
$CH_2-O-C-C=CH_2$
O
$CH_2-NH-C-O-CH$
$CH_2-O-C-C=CH_2$
O
$O \quad CH_3]_4$

O
$CH_3CH_2-C-[CH_2-O-C-NH-CH_2-$
$CH_2-O-C-CH=CH_2$
O
$CH_2-NH-C-O-CH$
$CH_2-O-C-C=CH_2$
O
$O \quad CH_3]_3$

$C\text{-}[CH_2O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}$ (tricyclic ring) $\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH(CH_2O\text{-}C(=O)\text{-}C(CH_3){=}CH_2)(CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}C(CH_3){=}CH_2)]_4$

$C\text{-}[CH_2\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-})_n O\text{-}C(=O)\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}$ (tricyclic ring) $\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH(CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}C(CH_3){=}CH_2)(CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}C(CH_3){=}CH_2)]_4$

n = 1,225 (valor medio estadístico para 4 cadenas)

$C\text{-}[CH_2\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-})_n O\text{-}C(=O)\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}$ (tricyclic ring) $\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}C(CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}C(CH_3){=}CH_2)_3]_4$

n = 1,225 (valor medio)

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}[CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}$ (tricyclic ring) $\text{-}CH_2\text{-}NHC(=O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}C(CH_2O\text{-}C(=O)\text{-}CH{=}CH_2)_3]_3$

Se ha encontrado también un procedimiento para la obtención de los derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo/$5.2.1.0^{2.6}$/ decano de la fórmula (I)

$$A \left[(-O-\overset{R^1}{\overset{|}{C}}H-\overset{R^2}{\overset{|}{C}}H-)_n-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-X-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Z-(-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R^3}{\overset{|}{C}}=CH_2) \right]_r$$

(I),

en la que

A significa un resto alifático con 2 a 20 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contienen en caso dado de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 24 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 26 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y representan hidrógeno, o diferentes y representan hidrógeno y metilo,

n significa, independientemente para cadena que parte de A, un número de 0 a 5,

X significa el grupo

R^4

$-CH_2-$

-CH2

R^5

en el que

R^4 y R^5 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, alcoxi inferior, alquilo inferior o trifluormetilo,

Z significa un resto hidrocarbonado divalente, con 3 a 15 átomos de carbono, alifático, de cadena lineal o de cadena ramificada, que puede contener, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno y que, en caso dado puede estar substituido por 1 a 4 restos de (met) - acrilato adicionales, y

R^3 significa, independientemente para cada cadena que parte de A, hidrógeno o metilo, caracterizado porque se hacen reaccionar un éster del ácido hidroxialquil - (met) - acrílico de la fórmula (II)

$$HO-Z-(O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R^3}{\overset{|}{C}}=CH_2)$$

(II),

en la que

Z y R^3 tienen el significado anteriormente indicado, con un diisocianato de la fórmula (III)

$$OCN\text{-}CH_2\text{-}[R^4,\ R^5\text{-tricyclodecane}]\text{-}CH_2\text{-}NCO \qquad (III),$$

en la que

R^4 y R^5 tienen el significado anteriormente indicado, en la proporción molar de aproximadamente 1:1 hasta 1:6 en un disolvente inerte en presencia de un catalizador y, a continuación se hace reaccionar el isocianatouretano formado tras eliminación del diisocianato que no ha reaccionado, con un poliol de la fórmula (IV)

$$A \left[-(O\text{-}\overset{\displaystyle R^1}{\overset{|}{C}H}\text{-}\overset{\displaystyle R^2}{\overset{|}{C}H})_n\text{-}OH \right]_r$$

(IV),

en la que

A, R^1, R^2, n y r tienen el significado anteriormente indicado, en la proporción molar de grupos OH a grupos NCO de aproximadamente 1:1.

Los ésteres del ácido (met) - acrílico de la fórmula (II) son en si conocidos y pueden obtenerse, por ejemplo, por esterificación parcial de los polioles correspondientes.

Los diisocianatos y los triciclodecanos de la fórmula (III) son en si conocidos y pueden obtenerse, por ejemplo mediante reacción de las diaminas del triciclodecano con fosgeno.

Es conveniente purificar el isocianatouretano formado cuando se haya empleado en exceso el diisocianato (III), con relación al éster del ácido hidroxialquil (met) acrílico (II). La purificación del aducto de (II) y (III) se lleva a cabo preferentemente por extracción con disolventes alifáticos con puntos de ebullición por debajo de 120°C a presión normal, por ejemplo con pentano, n - hexano, isopentano.

Los polioles de la fórmula (IV) son en si conocidos (DE - A 2 931 925) o bien son usuales en el comercio y pueden prepararse, por ejemplo, mediante oxialquilación de polioles conocidos de la fórmula $A(OH)_r$, por ejemplo 2,2 - bishidroximetilbutano, 2,2 - bishidroximetil - propan - 1,3 - diol, 3(4),8(9) - bishidroximetil - triciclo[5.2. $0^{2.6}$]decano, etc.. En función de la obtención pueden presentarse los polioles (IV) también en forma de producto con un grado de oxialquilación variable.

Para el procedimiento según la invención se emplearán, en general, disolventes inertes. A modo de ejemplo pueden citarse acetona, cloroformo, tetrahidrofurano, dioxano, cloruro de metileno, tolueno, acetonitrilo. Son especialmente preferentes cloroformo, tolueno, acetonitrilo y acetona.

En general se llevará a cabo el procedimiento según la invención con exclusión de agua. Será especialmente preferente una cantidad máxima de agua inferior al 0,1% en peso, referido a la cantidad total de los reactivos.

Los catalizadores para el procedimiento según la invención son, en general, sales metálicas de ácidos grasos superiores. Catalizadores preferentes pueden ser, por ejemplo laurato de dibutilestaño, metóxido de dibutilestaño y octoato de estaño - (II). Como catalizadores pueden emplearse sin embargo, igualmente, compuestos con grupos amino terciarios, tales como trietilamina, piridina, 2 - metilpiridina, N,N - dimetilpiperazina y N,N - dimetil - bencilamina. No obstante es posible también emplear compuestos del titanio tal como titanato de tetrabutilo.

En general se empleará el catalizador en una cantidad de 0,1 hasta 2,5% en peso, preferentemente de 0,1 hasta 1,5% en peso, referido a la cantidad total de los reactivos.

En una forma de realización preferente puede llevarse a cabo el procedimiento según la invención en presencia de un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización son en si conocidos (Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4ª edición, Verlag Chemie Weinheim, tomo 8, páginas 19 - 45). A modo de ejemplo pueden citarse 2,6 - di - terc. - butil - 4 - metilfenol, hidroquinona, monometiléter de hidroquinona.

También es posible emplear como inhibidor de la polimerización, oxígeno, por ejemplo oxígeno del aire, que se introduce en la mezcla de la reacción.

En general se empleará el inhibidor de la polimerización en una cantidad de 0,01 hasta 1,0% en peso, preferente de 0,1 hasta 0,2% en peso.

La primera etapa del procedimiento según la invención se llevará a cabo, en general, en el intervalo de temperatura de 0 a 120°C, preferentemente de 30 a 70°C. La segunda etapa del procedimiento según la invención se llevará a cabo, en general, en el intervalo de temperatura de 0 a 120°C, preferentemente de 30 a 70°C.

El procedimiento según la invención se efectuará en general a presión normal. No obstante también es posible llevar a cabo el procedimiento según la invención a presión inferior o a presión mas elevada (por ejemplo en el intervalo de presión de 0,1 a 10 bares).

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo, por ejemplo, de la manera siguiente:

El éster del ácido (met) - acrílico de la fórmula (II) y, en caso dado, el inhibidor de polimerización se disuelven en el disolvente inerte y se agregan gota a gota, bajo agitación, al diisocianato (III), en caso dado disuelto. El catalizador se agrega en este caso a uno de los dos reactivos. Los reactivos se hacen reaccionar en la proporción molar de aproximadamente 1:1 hasta 1:6 y se conduce hasta la total transformación de los grupos OH o bien hasta la correspondiente transformación de los grupos isocianato. La reacción de los grupos isocianato puede controlarse, de forma conocida, mediante espectroscopía IR y/o mediante titulación.

Un exceso de diisocianato puede extraerse finalmente con n - hexano, n - pentano o con otros disolventes alifáticos con un punto de ebullición inferior a 120°C (a presión normal).

En la segunda etapa del procedimiento según la invención se hace reaccionar el isocianatouretano, obtenido en la primera etapa, en caso dado tras extracción del diisocianato en exceso eventualmente presente, con un poliol de la fórmula (IV), de forma que el número de los equivalentes de hidroxilo del poliol corresponda aproximadamente al número de los equivalentes de NCO aún presentes.

Preferentemente se emplearán 0,9/r hasta 1,1/r moles del poliol (IV), referido a 1 mol de hidroxialquil (met) acrilato (II), teniendo r en este caso el significado anteriormente indicado con un número de 2 a 6.

La reacción se conducirá en general hasta la transformación completa, de modo que no queden libres ni isocianato ni poliol. Una vez concluida la reacción se aisla el producto de la reacción por eliminación del disolvente. Es posible una filtración o purificación previas con ayuda de adsorventes o bien carbón activo, tierras decolorantes, gel de sílice u óxido de aluminio.

Según el procedimiento de la invención se forma, por regla general, una mezcla de derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, que pueden separarse sobre adsorbentes.

Igualmente es posible intercambiar la primera y la segunda etapas del procedimiento anteriormente indicado en lo que se refiere a su órden de sucesión. En este caso se hacen reaccionar en la primera etapa diisocianato (III) y poliol (IV) en la proporción molar NCO: OH = 2 a 10, preferentemente en la proporción molar NCO: OH = 2,0 a 4, hasta la transformación de todos los grupos hidroxilo en grupos uretano.

A continuación se extrae un exceso eventualmente presente de diisocianato (en tanto en cuanto se haya empleado este exceso) en la forma anteriormente descrita con los disolventes citados. Los grupos NCO remanentes se hacen reaccionar a continuación en la segunda etapa con un hidroxialquil(met)acrilato

(II) para dar los ésteres del ácido (met)acrílico según la invención, presentándose una equivalencia estequimétrica de grupos NCO y OH.

Para el empleo según la invención de los nuevos uretano(met)acrilatos en el campo dental no se requiere una separación de la mezcla de reacción obtenida. Las mezclas propiamente dichas pueden emplearse de forma ventajosa como componentes de materiales dentales, por ejemplo materiales para el empastado de dientes.

Los uretano(met)acrilatos según la invención de triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$]decano pueden emplearse a modo de monómeros para materiales dentales. Como materiales dentales pueden citarse, por ejemplo, materiales para el empastado de dientes, materiales de recubrimiento para dientes y componentes para la obtención de dientes postizos, preferentemente dientes de material sintético. Según el campo de aplicación los materiales dentales pueden contener otros aditivos.

Para la aplicación como monómeros para masas de empastado de dientes polimerizables o como materiales de recubrimiento en el campo dental, los derivados del ácido (met) - acrílico según la invención pueden mezclarse como monómeros en si conocidos, para adaptar, por ejemplo, la viscosidad a la finalidad de aplicación. En este caso serán preferentes viscosidades en el intervalo de 60 hasta 10.000 mPas. Esto puede alcanzarse mezclando con los monómeros según la invención, en caso dado, un comonómero de menor viscosidad, a modo de diluyente de los reactios, o bien disolventes. Los compuestos según la invención se emplearán en la mezcla con comonómeros en una proporción de aproximadamente 30 hasta aproximadamente 90% en peso preferentemente de 40 hasta 80% en peso. Tambien es preferente emplear mezclas de diferentes ésteres del ácido (met) - acrílico según la invención.

Igualmente es posible emplear mezclas de monómeros, que contengan varios comonómeros para alcanzar la viscosidad deseada.

A modo de ejemplo pueden citarse los comonómeros siguientes: glicerindi(met)acrilato, trietilenglicoldi (met)acrilato, tetraetilenglicoldi(met)acrilato, 1,12 - dodecanodioldi(met)acrilato, 1,6 - hexanodioldi(met)acrilato, dietilenglicol dimetacrilato, 2,2 - bis - [p - (2' - hidrixi - 3' - metacriloiloxi propoxi) - fenil] - propano, 2,2 - bis - [p - (2' - metacriloiloxietioxi) - fenil] - propano, trimetilol - propan - tri - (met) - acrilato, bis - (met).acriloiloximetil - triciclo - [5.2.1.$0^{2.6}$] - decano (DE - A 29 31 925 y DE - A 29 31 926).

Serán especialmente preferentes comonómeros, que posean un punto de ebullición superior a 100°C a 13 mbares.

Los ésteres del ácido (met) - acrílico polifuncionales según la invención pueden endurecerse, en caso dado en mezcla con los citados comonómeros, con métodos en si conocidos, para dar polímeros reticulados (Am.Chem. Soc., Symp. Ser. <u>212</u>, 359 - 371 (1983)). Para la denominada polimerización Redox es adecuado un sistema constituido por un compuesto peroxídico y un agente de reducción, por ejemplo a base de aminas aromáticas terciarias. Ejemplos de peróxidos son: peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo y peróxido de di - 4 - clorobenzoilo.

Como aminas aromáticas terciarias pueden citarse, a modo de empleo, N,N - dimetil - p - toluidina, bis - (2 - hidroxietil) - p - toluidina, bis - (2 - hidroxietil) - 3,5 - dimetilanilina y N - metil - N - (2 - metilcarbamoiloxipropil) - 3,5 - dimetilanilina. Las concentraciones del peróxido o bien de la amina se elegirán ventajosamente de tal modo, que asciendan de 0,1 a 5% en peso, preferentemente de 0,5 a 3 % en peso, referido a la mezcla de monómeros. Las mezclas que contienen peróxido o bien amina se almacenan separadamente hasta su utilización.

Los monómeros según la invención pueden hacerse polimerizar también por irradiación con luz UV o con luz visible (por ejemplo en el intervalo de la longitud de onda de 230 a 650 nm). Como iniciadores para la polimerización fotoiniciada son adecuados, por ejemplo, benzoina, benzoindimetilcetal, benzoinmonoalquiléter, benzofenona, p - metoxibenzofenona, fluorenona, tioxantona, fenantrenoquinona y 2,3 - bornandiona (canferquinona), en caso dado en presencia de activadores de acción sinérgica, tales como N,N - dimetilaminoetilmetacrilato, trietanolamina, 4 - N,N - dimetilaminobencenosofon - dialilamida. La realización de la fotopolimerización se ha descrito, por ejemplo en la DE - A 3 135 115.

Junto a los iniciadores anteriormente descritos pueden agregarse a los derivados del ácido (met) - acrílico según la invención, agentes protectores contra la luz y estabilizadores, en si conocidos para esta finalidad de aplicación.

Agentes protectores contra la luz se han descrito, por ejemplo, en (Gächter, Müller, Taschenbuch der Kunststoff - Additive, 2ª edición, Carl Hanser Verlag). A modo de empleo pueden citarse los agentes protectores contra la luz siguientes: Cyasorb UV9^R, Tinuvin P^R, Tinuvin 770^R, Tinuvin 622^R, Tinuvin 765^R.

Los estabilizadores se han descrito, por ejemplo, en (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 8). A modo de ejemplo pueden citarse los estabilizadores siguientes: 2,6 - di - terc. - butilfenol, 2,6 - di - terc. - butil - 4 - metilfenol, 2,6 - di - octadecil - 4 - metil - fenol, 1,1' - metilen - bis(naftol - 2) y otros.

Los agentes protectores contra la luz y los estabilizadores pueden emplearse, respectivamente, en una cantidad de 0,01 a 0,5% partes en peso, referido a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

Las mezclas de monómeros pueden emplearse, sin adición de cargas, a modo de agentes de recubrimiento (barniz dental).

Cuando se emplean como masas para el empastado de dientes se agregan en general cargas a las mezclas de monómeros obtenidas. Para poder alcanzar un elevado grado de carga son ventajosas especialmente mezclas de monómeros que tengan una viscosidad en el intervalo de 60 a 10.000 mPas.

Preferentemente se mezclan cargas inorgánicas con los derivados del ácido (met) - acrílico según la invención. A modo de ejemplo pueden citarse cristal de roca cristobalita, vidrio de cuarzo, ácido silícico altamente dispersado, óxido de aluminio y cerámicas vítreas, por ejemplo cerámicas vítreas que contengan lantano y circonio (DE - A 23 47 591). Las cargas inorgánicas se pretratan para mejorar la unión con la matriz polímera del polimetacrilato, preferentemente con un agente proporcionador de la adherencia. El proporcionado de la adherencia puede conseguirse, por ejemplo, por medio de un tratamiento con compuestos organosilícicos (Progress in Organic Coatings 11, 297 - 308 (1983)). Preferentemente se empleará 3 - metacriloiloxipropil) - trimetoxisilano. Las cargas para las masas de empastado de dientes según la invención presentan en general un diámetro medio de partícula de 0,01 a 100μm, preferentemente de 0,03 a 50μm, de forma especialmente preferente de 0,03 a 5μm. También puede ser ventajoso el empleo conjunto de varias cargas, que posean un diámetro de partícula distinto entre si y/o que tengan un contenido diferente en silano.

La proporción de carga en las masas para el empastado de dientes asciende en general de 5 a 85 en peso, preferentemente de 50 a 80% en peso.

Para la obtención de las masas para el empastado de dientes se mezclarán los componentes con empleo de máquinas amasadoras usuales en el comercio.

La proporción de los uretano(met)acrilatos, según la invención, en las masas para el empastado de dientes asciende, en general, del 5 al 70% en peso, referido a la masa de empastado.

Los derivados del ácido uretano - (met) - acrílico de triciclo - [5.2.1.0$^{2.6}$]decano, según la invención pueden emplearse también como componentes para la obtención de protesis dentales.

En este caso se combinarán los monómeros según la invención con los componentes en si conocidos, empleados usualmente. Preferentemente se emplearán los monómeros en mezcla con alquilmetacrilatos, tal como metilmetacrilato. Pueden agregarse también adicionalmente polímeros en suspensión en si conocidos. Para el ajuste del color dental pueden agregarse pigmentos coloreantes y agentes de turbidez inorgánicos y orgánicos, conocidos. Igualmente es posible el empleo de estabilizadores y de agentes protectores contra la luz.

Los dientes de material sintético se fabrican mediante polimerización radicalar de las masas dentales y moldeo.

La elaboración es posible tanto mediante procedimiento por inyección como por procedimiento por estampado y se lleva a cabo, en general, según los métodos de fabricación usuales para dientes a base de poli (metilmetacrilato), por ejemplo mediante polimerización térmica con empleo de iniciadores de la polimerización, en si conocidos, por ejemplo a base de peróxidos de azocompuestos, tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, percarbonato de ciclohexilo, azobisisobutironitrilo. También son perfectamente adecuadas mezclas de los iniciadores de polimerización con temperaturas de descompo-

sición diferentes.

Los nuevos materiales dentales, preparados a partir de los ésteres del ácido (met)acrílico, según la invención, se caracterizan por una elevada resistencia frente a los esfuerzos mecánicos y por una elevada resistencia a la abrasión.

Ejemplos de obtención

Ejemplo 1

Reacción del aducto (1:1) constituido por glicerindimetacrilato y bis - (isocianatometil) - triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$] decano con pentaeritritta.

Se disuelven 22,8 g de glicerindimetacrilato usual en el comercio, 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño y 20 mg de 2,6 - di - terc. - butil - 4 - metil - fenol (Jonol) en 30 ml de cloruro de metileno anhidro y se agregan, gota a gota, a 24,6 g de bis - isocianatometil - triciclo[5.2. 1.$0^{2.6}$] a 40 hasta 45°C. Se agita a esta temperatura hasta que haya reaccionado la mitad de los grupos NCO. La determinación de los grupos NCO se lleva a cabo de forma conocida mediante reacción con dibutilamina y titulación por diferencia de la dibutilamina en exceso con ácido clorhídrico. Cuando se alcance la transformación deseada se agregarán 30 ml de cloruro de metileno y 3,4 g de pentaeritritta. La mezcla se agita (aproximadamente durante 48 horas) a 40 hasta 45°C, hasta que ya no pueda detectarse nada de isocianato en el espectro IR. El producto de la reacción se filtra a través de carbón activo o de gel de sílice y se libera del disolvente. Se obtiene un producto sólido blanco.

punto de fusión 70 a 75°C.

Espectro 80 MHZ[1] - H - RMN ($CDCl_3$) [ppm]:

0,8 - 2,5	protones del sistema triciclodecano,	56 H
1,94	$\underline{CH_3}$ -C(=CH_2) - ,	24 H
3,0	$\underline{\text{- }CH_2}$ - NH -C(=O) - O - ,	16 H
4,0 - 4,4	$\underline{\text{- }CH_2}$ - O -C(=O) - NH y O - $\underline{CH_2}$ -CH(O) - $\underline{CH_2}$ - O ,	24 H
4,8 - 5,0	NH	8 H
5,1 - 5,4	O - CH_2 -$\underline{CH}$(O) - CH_2 - O ,	4 H
5,5 - 5,65 y 6,05 - 6,25	$\underline{CH_2}$ =C(CH_3) - ,	16 H

Ejemplo 2

Reacción del aducto (1:1) constituido por glicerindimetacrilato y bis - isocianatometil - triciclo/5.2.1.$0^{2.6}$/decano con trimetilolpropano.

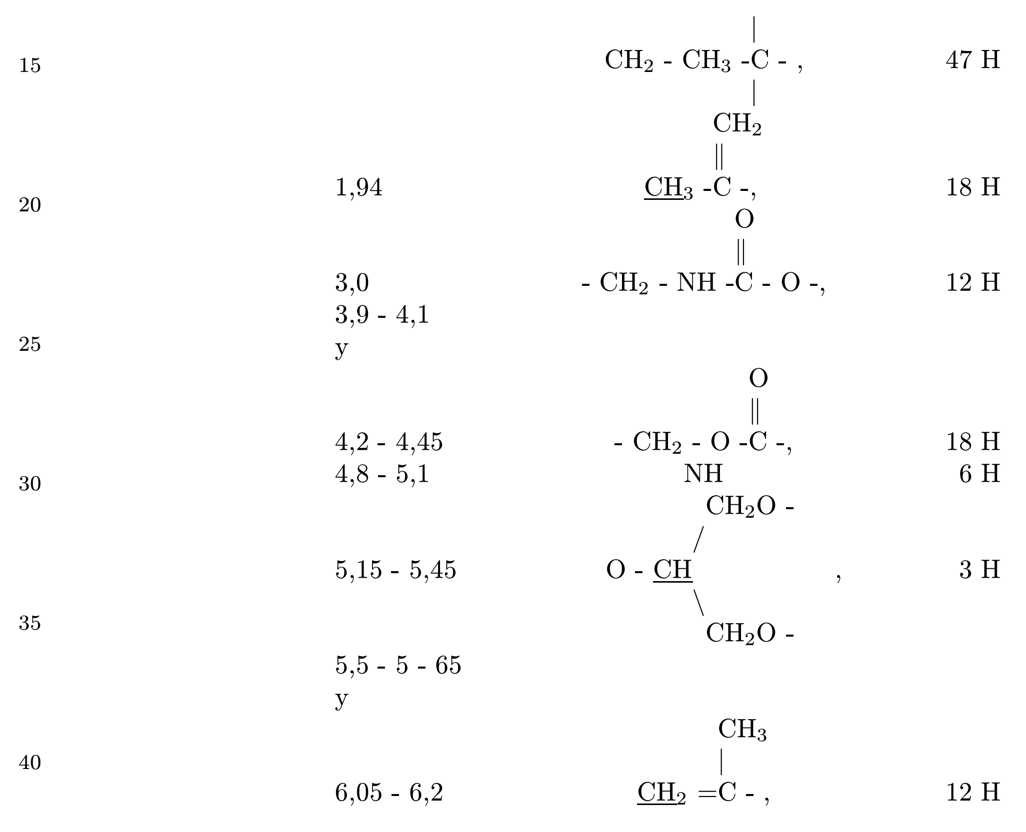
Se disuelven 22,8 g de glicerindimetacrilato, 20 mg de ionol y 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño en 30 ml de cloroformo anhidro y se agregan, gota a gota, a 24,6 g de bis - isocianatometil - triciclo/5.2.1.$0^{2.6}$/decano a 40 hasta 50°C. Se agita a 40 hasta 50°C, hasta que haya reaccionado la

mitad de los grupos NCO (aproximadamente 3 horas). A continuación se agregan 4,46 g de trimetilolpropano en 30 ml de cloroformo.

Se mantiene hasta la transformación completa de los grupos NCO (control por medio de espectroscopía IR) una temperatura de reacción de 40 a 50°C. Una vez concluida la reacción se filtra, en caso dado, a través de gel de sílice y el disolvente se elimina en el evaporador rotativo. El producto es un producto sólido incoloro.

Espectro ^1H - RMN en $CDCl_3$/TMS/ppm/:

0,7 - 2,6 protones de la estructura de triciclodecano y



	CH_2 - CH_3 -C - ,	47 H
1,94	$\underline{CH_3}$ -C -, ($=CH_2$)	18 H
3,0	- CH_2 - NH -C - O -, ($=O$)	12 H
3,9 - 4,1 y		
4,2 - 4,45	- CH_2 - O -C -, ($=O$)	18 H
4,8 - 5,1	NH	6 H
5,15 - 5,45	O - $\underline{CH}$ (CH_2O -)(CH_2O -) ,	3 H
5,5 - 5 - 65 y		
6,05 - 6,2	$\underline{CH_2}$ =C - , (CH_3)	12 H

Ejemplo 3

Reacción del aducto (1:1) formado por glicerindimetilacrilato y bis - isocianatometil - triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$]decano con bis - hidroximetil - triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$]decano (TCD - DM)

Se disuelven 22,8 g de glicerindimetacrilato, 23 mg de ionol y 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño en 30 ml de cloruro de metileno anhidro y se agrega, gota a gota, a 40 hasta 45°C, en 24,6 g de bis - isocianatometil - triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$]decano. Tras la transformación de la mitad de los grupos isocianato se agregan 9,8 g de TCD - DM en 30 ml de cloruro de metileno. Al cabo de aproximadamente 24 horas a 40 hasta 45°C se han transformado todos los grupos NCO. El disolvente se elimina en el evaporador rotativo. El producto se aisla en forma de producto sólido incoloro.

Punto de fusión: 65 a 70°C.

Masa molecular (osmometría): 1.104 (calculado 1.144).

Ejemplo 4

Reacción del aducto (1:1) formado por 2 - hidroxietilmetacrilato (HEMA) y bis - isocianatometil - triciclo[5.2.1. $0^{2.6}$] decano con trimetilolpropano.

Se disuelven 26 g de HEMA, liberado de agua, en 53 g de cloroformo y, tras adición de 34 mg de ionol, se agregan, gota a gota, a 45°C, en 49,2 g de bis - isocianatometil - triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$]decano. Al cabo de aproximadamente 24 horas se ha transformado la mitad de los grupos NCO. A continuación se agregan 8,9 g de trimetilolpropano y 0,1 g de octoato de estaño y se agita otras 24 horas a 45°C. La mezcla de la reacción se filtra a través de gel de sílice y se libera del disolvente, hasta constancia de peso, tras adición de 80 g de trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA). El producto posee a 25°C una viscosidad de aproximadamente 1.000 mPa.s.

Ejemplo 5

Reacción del aducto (1:1) formado por glicerindimetacrilato, y bis - isocianatometil - triciclo/5.2.1.$0^{2.6}$/decano con pentaeritrita propoxilada.

Se disuelven 34,2 g de glicerindimetacrilato, 34 mg de ionol y 0,1 g de octoato de estaño en 51 g de cloroformo y se agregan, gota a gota, a 50°C, en 36 g de bis - isocianatometil - triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$]decano. Tras la transformación de la mitad de los grupos NCO se agregan 15,8 g del aducto de 1 mol de pentaeritrita y 4,9 moles de óxido de propileno (índice de OH = 534 mg KOH/g). Al cabo de aproximadamente 18 horas a 50°C se ha transformado completamente el isocianato. Se agregan 50 g de TEGDMA y se elimina el disolvente en vacio hasta constancia de peso.

Ejemplo 6

Se disuelven 44,7 g de acrilato de pentaeritrita y 35 mg de ionol en 91 g de cloroformo y se añaden, gota a gota en 36,9 g de bis - isocianatometil - triciclo[5.2. 1.$0^{2.6}$]decano y 50 mg de octoato de estaño (II). Cuando se ha transformado la mitad de los grupos NCO, se agregan 6,7 g de trimetilolpropano en 50 ml de cloroformo y se agita tras transformación completa de los grupos NCO a 50°C. A continuación se agita con carbón activo. El filtrado se concentra por evaporación en vacio, tras adición de 97,6 g de TEGDMA, por evaporación en vacio.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 7

Obtención de soluciones de sellado

a) *Barniz dental endurecible a la luz (sellador)*

Se disuelven en una mezcla constituida por 45 partes en peso de trietilenglicoldimetacrilato y 55 partes en peso de monómero del ejemplo 1, 0,5% de N,N - dialil - p - dimetilaminobencenosulfonamida, 0,2% de canferquinona y 0,125% de bencildimetilcetal.

Por irradiación con una lámpara dental usual en el comercio (Translux, firma Kulzer) se endurece el líquido para dar un material sintético sólido. Esta solución selladora endurecida posee, según DIN 13 922, una resistencia a la flexión de 95 N/mm^2 y un módulo E de 2.100 N/mm^2.

La solución selladora preparada correspondientemente a partir de 59,9 partes en peso de monómeros del ejemplo 3) y 40,1 partes en peso de trietilenglicoldimetacrilato, posee una resistencia a la flexión de 105 N/ mm^2 y un módulo E de 2.460 N/mm^2.

b) Sistema endurecible Redox

Solución de catalizador

Se disuelve en una mezcla constituida por 45 partes en peso de trietilenglicoldimetacrilato y 55 partes en peso de monómero del ejemplo 1, 2% de peróxido de benzolilo.

Solución de activador

Se disuelve en una mezcla constituida por 45 partes en peso de trietilenglicoldimetacrilato y 55 partes en peso de monómero del ejemplo 1, 2,15% de N - metil - N - beta - (metilcarbamoiloxi) - propil - 3,5 - dimetilanilina.

Una mezcla constituida a partes iguales de la solución de catalizador y de la solución de activador se endurece en 1 minuto.

Ejemplo 8

Masa para el empastado de cavidades dentales

a) Sistema endurecible Redox

Pasta peroxídica

Se disuelven en una mezcla constituida por 55 partes en peso de monómero del ejemplo 1 y 45 partes en peso de trietilenglicoldimetacrilato, 2% de peróxido de benzoilo. Se elaboran 10 g de cerámica vítrea silanizada con 4 g de esta solución para formar una pasta.

Pasta amínica

Se disuelve en una mezcla de 55 partes en peso de monómero del ejemplo 1 y 45 partes en peso de trietilenglicoldimetacrilato, 1,3% de N - metil - N - beta - (metil - carbamoiloxi) - propil - 3,5 - dimetilanilina.

Se elaboran 4 g de esta solución con 10 g de cerámica vítrea silanizada para dar una pasta. Si se mezclan partes iguales de patas amínica y de pasta peroxídica, la mezcla se endurecerá en 2 minutos. Las pastas pueden colorearse con pigmentos y son adecuadas para el empastado de cavidades dentales.

b) Sistema endurecible a la luz.

Se disuelven en una mezcla de 55 partes en peso de monómero del ejemplo 1 y 45 partes en peso de trietilenglicoldimetacrilato, 0,5% de N,N - dialil - p - dimetilaminobencenosulfonamida, 0,2% de canferquinona y 0,125% de bencildimetilcetal. Se elaboran 10 g de cerámica vítrea silanizada con 4 g de esta solución para formar una pasta. Si se irradia esta masa con una lámpara dental, usual en el comercio, (Translux, firma Kulzer), se endurecerá una capa de 7 mm de espesor al cabo de 40 segundos.

La pasta endurecible a la luz se endurece, según DIN 13 922, para dar un material sintético dental, que da una resistencia a la flexión de 135 N/mm^2 y un módulo E de 12.458 N/mm^2.

La pasta preparada de forma análoga a partir de 60 partes en peso de monómero del ejemplo 2 y 40 partes en peso de trietilenglicoldimetacrilato, da una resistencia a la flexión de 124 N/mm^2 y un módulo E de 11.107 N/mm^2.

Ejemplo 9

Ensayo de dureza Wallace de soluciones de sellado endurecidas.

Se ajustan los uretan - (met)acrilatos de triciclodecanos de los ejemplos de obtención, con trietilenglicoldimetacrilato hasta una viscosidad conceniente en la práctica y se activa con 0,5% en peso de N,N - dialil - p - dimetilaminobencenosulfonamida, 0,2% en peso de canferquinona y 0,125% en peso de bencildimetilcetal. Las mezclas activadas se endurecieron con una lámpara dental usual en el comercio (Translux, firma Kulzer) para dar probetas sólidas, con las que se llevó a cabo en ensayo de dureza según el método de Wallace.

El método Wallace sirve para determinar la dureza a la huella de materiales sintéticos. Un diamante Vickers se aplica sobre la superficie bajo una precarga de 1 p y, a continuación, se somete a un esfuerzo con una carga principal de, usualmente, 100 p, durante 60 segundos. Como magnitud para la resistencia a la penetración se mide la profundidad de penetración del diamante en μm bajo carga principal. En contra de lo que ocurre en las medidas de la dureza Vickers o Brinel, en las que la fuerza de ensayo se relaciona con las dimensiones de la deformación remanente, con el método Wallace se determinan las deformaciones elástica y remanente del material sintético. Este método es mas adecuado para la caracterización de materiales sintéticos para aplicaciones en el campo dental, que los ensayos de dureza que determinan únicamente la deformación remanente. Cuanto menor sea la profundidad de penetración H_W, mas duro será el material.

Tabla 1

Durezas Wallace

Monómero	Monómero/TEGDMA* (partes en peso)	Dureza Wallace (μm)
Monómero de 1	55/45	13,0
Monómero de 2	60/40	11,9
Monómero de 3	59,9/40,1	15,5
Monómero de 6	47,5/52,5	12,5
Bis - GMA[1)]	62,0/38,0	23,0

*TEGDMA = trietilenglicoldimetracrilto

1) 2,2 - bis[4' - (3' - metacriloiloxi - 2' - hidroxi - propoxi) fenil]propano (ejemplo comparativo).

Ejemplo 10

Obtención de dientes de material sintético.

Se mezclan 60 partes en peso de una mezcla de monómeros, que se ha obtenido a partir de 45% en peso de trietilenglicoldimetacrilato y 55% en peso del derivado del ácido uretano - metacrílico del ejemplo 1, con 1 parte en peso de peróxido de dibenzoilo y 40 partes en peso de un ácido silício altamente disperso, silanizado con 5% de 3 - metacriloiloxipropiltrimetoxisilano (superficie BET : 50 m^2/g).

La mezcla activada se inyecta en un molde dental y se endurece a 130°C en 6 minutos. Los dientes de material sintético obtenidos muestran una resistencia a la abrasión especialmente elevada.

REIVINDICACIONES

1. Derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo[$5.2.1.0^{2.6}$]decanos de la fórmula (I)

$$A \left[(-O-\underset{R^1}{CH}-\underset{R^2}{CH}-)_n-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-X-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Z-(-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R^3}{C}=CH_2) \right]_r$$

(I),

en la que

A significa un resto alifático con 2 a 20 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contienen en caso dado de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 24 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 26 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y representan hidrógeno, o diferentes y representan hidrógeno y metilo,

n significa, independientemente para cadena que parte de A, un número de 0 a 5,

X significa el grupo

R^4, $-CH_2-$, R^5, $-CH2$

en el que

R^4 y R^5 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, alcoxi inferior, alquilo inferior o trifluormetilo,

Z significa un resto hidrocarbonado divalente, con 3 a 15 átomos de carbono, alifático, de cadena lineal o de cadena ramificada, que puede contener, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno y que, en caso dado, puede estar substituido por 1 a 4 restos de (met) - acrilato adicionales, y

R^3 significa, independientemente para cada cadena que parte de A, hidrógeno o metilo. *(Reserva del art. 167.2 CPE).*

2. Derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo[$5.2.1.0^{2.6}$]decanos según la reivindicación 1,

en los que

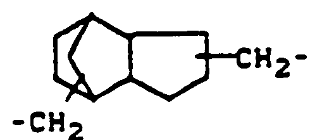
A significa un resto alifático con 3 a 12 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contiene, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 14 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 14 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y significan hidrógeno o son diferentes y significan hidrógeno y metilo,

n significa para cada una de las cadenas que sale de A, independientemente, un número de 0 a 5,

X significa el grupo



Z significa un resto hidrocarbonado divalente con 3 a 10 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, alifático, que puede contener, en caso dado, 1 o 2 puentes de oxígeno y que puede estar substituido, en caso dado por 1 o 2 restos de (met) - acrilatro, y

R^3 significa independientemente, para cada cadena que sale de A, hidrógeno o metilo. *(Reserva del art. 167.2 CPE).*

3. Derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo$[5.2.1.0^{2.6}]$decanos según las reivindicaciones 1 y 2,

en los que

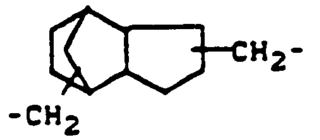
A significa el resto 2,2 - bismetilen - butan - 1 - ilo, el resto propan - 1,2,3 - triilo, el resto 2,2 - bismetilenpropan - 1,3 - diilo o el resto 3(4),8(9) - bismetilen - triciclo$[5.2.1.0^{2.6}]$decano,

r significa el número de cadenas que sale de A y representa el número 3 o 4,

R^1 y R^2 son iguales y significan hidrógeno o son diferentes y significan hidrógeno y metilo,

n significa independientemente para cada cadena que sale de A, el número 0 a 5,

X significa el grupo



Z significa un resto hidrocarbonado divalente de cadena lineal o ramificada con 3 a 10 átomos de carbono, alifático, que puede contener, en caso dado, 1 puente de oxígeno y que puede estar substituido, en caso dado, por 1 resto (met) - acrilato, y

R^3 significa, independientemente para cada una de las cadenas que salen de A, hidrógeno o metilo. *(Reserva del art. 167.2 CPE).*

4. Procedimiento para la obtención de derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo$[5.2.1.0^{2.6}]$decanos de la fórmula (I)

$$A \left[(-O-\overset{R^1}{\overset{|}{C}H}-\overset{R^2}{\overset{|}{C}H}-)_n - O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-X-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Z-(-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R^3}{\overset{|}{C}}=CH_2) \right]_r$$

(I),

en la que

A significa un resto alifático con 2 a 20 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contienen en caso dado de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 24 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 26 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y representan hidrógeno, o diferentes y representan hidrógeno y metilo,

n significa, independientemente para cadena que parte de A, un número de 0 a 5,

X significa el grupo

en el que

R^4 y R^5 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, alcoxi inferior, alquilo inferior o trifluormetilo,

Z significa un resto hidrocarbonado divalente, con 3 a 15 átomos de carbono, alifático, de cadena lineal o de cadena ramificada, que puede contener, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno y que, en caso dado, puede estar substituido por 1 a 4 restos de (met) - acrilato adicionales, y

R^3 significa, independientemente para cada cadena que parte de A, hidrógeno o metilo, **caracterizado** porque se hacen reaccionar un éster del ácido hidroxialquil - (met) - acrílico de la fórmula (II)

$$\mathrm{HO - Z - (O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - \overset{\overset{\displaystyle R^3}{|}}{C} = CH_2)} \quad \text{(II)},$$

en la que

Z y R^3 tienen el significado anteriormente indicado, con un diisocianato de la fórmula (III)

(III),

en la que

R^4 y R^5 tienen el significado anteriormente indicado, en la proporción molar de aproximadamente 1:1 hasta 1:6 en un disolvente inerte en presencia de un catalizador y, a continuación se hace reaccionar el isocianatouretano formado tras eliminación del diisocianato que no ha reaccionado, con un poliol de la fórmula (IV)

$$A\left[-\left(O-\underset{}{\overset{R^1}{\overset{|}{C}H}}-\overset{R^2}{\overset{|}{C}H}\right)_n-OH\right]_r$$

(IV),

en la que

A, R^1, R^2, n y r tienen el significado anteriormente indicado, en la proporción molar de grupos OH a grupos NCO de aproximadamente 1:1.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la reacción del éster del ácido (met) - acrílico con el diisocianato del triciclo[5.2.1.0.$^{2.6}$] decano se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 0 a 120°C.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, **caracterizado** porque la reacción con el poliol se efectúa en el intervalo de temperatura de 0 a 120°C.

7. Polimerizado constituido por derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo[5.2.1.0$^{2.6}$]decanos de la fórmula

$$A\left[-\left(-O-\overset{R^1}{\overset{|}{C}H}-\overset{R^2}{\overset{|}{C}H}-\right)_n-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-X-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Z-\left(-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R^3}{\overset{|}{C}}=CH_2\right)\right]_r$$

en la que

A significa un resto alifático con 2 a 20 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contienen en caso dado de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 24 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 26 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y representan hidrógeno, o diferentes y representan hidrógeno y metilo,

n significa, independientemente para cadena que parte de A, un número de 0 a 5,

X significa el grupo

en el que

R^4 y R^5 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, alcoxi inferior, alquilo inferior o trifluormetilo,

Z significa un resto hidrocarbonado divalente, con 3 a 15 átomos de carbono, alifático, de cadena lineal o de cadena ramificada, que puede contener, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno y que, en

caso dado, puede estar substituido por 1 a 4 restos de (met) - acrilato adicionales, y

R^3 significa, independientemente para cada cadena que parte de A, hidrógeno o metilo.

8. Empleo de derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo$[5.2.1.0^{2.6}]$ decanos de la fórmula

$$A \left[(- O - \overset{R^1}{\overset{|}{CH}} - \overset{R^2}{\overset{|}{CH}} -)_n - O - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - NH - X - NH - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O - Z - (- O - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - \overset{R^3}{\overset{|}{C}} = CH_2) \right]_r$$

en la que

A significa un resto alifático con 2 a 20 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contienen en caso dado de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 24 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 26 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y representan hidrógeno, o diferentes y representan hidrógeno y metilo,

n significa, independientemente para cadena que parte de A, un número de 0 a 5,

X significa el grupo

R^4

$-CH_2-$

$-CH2$

R^5

en el que

R^4 y R^5 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, alcoxi inferior, alquilo inferior o trifluormetilo,

Z significa un resto hidrocarbonado divalente, con 3 a 15 átomos de carbono, alifático, de cadena lineal o de cadena ramificada, que puede contener, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno y que, en caso dado, puede estar substituido por 1 a 4 restos de (met) - acrilato adicionales, y

R^3 significa, independientemente para cada cadena que parte de A, hidrógeno o metilo. *(Reserva del art. 167.2 CPE).*

9. Empleo según la reivindicación 8, **caracterizado** porque los derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, se emplean en masas para el empastado dental. *(Reserva del art. 167.2 CPE).*

10. Empleo según la reivindicación 8, **caracterizado** porque los derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, se utilizan en agentes de recubrimiento para dientes. *(Reserva del art. 167.2 CPE).*

11. Empleo según la reivindicación 8, **caracterizado** porque los derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, se utilizan para la obtención de dientes de material sintético. *(Reserva del art. 167.2 CPE).*

12. Empleo de derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de la fórmula

$$A\left[-(-O-\overset{R^1}{\overset{|}{CH}}-\overset{R^2}{\overset{|}{CH}}-)_n-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-X-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Z-(-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R^3}{\overset{|}{C}}=CH_2)\right]_r$$

en la que

A significa un resto alifático con 2 a 20 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contienen en caso dado de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 24 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 26 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y representan hidrógeno, o diferentes y representan hidrógeno y metilo,

n significa, independientemente para cadena que parte de A, un número de 0 a 5,

X significa el grupo

en el que

R^4 y R^5 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, alcoxi inferior, alquilo inferior o trifluormetilo,

Z significa un resto hidrocarbonado divalente, con 3 a 15 átomos de carbono, alifático, de cadena lineal o de cadena ramificada, que puede contener, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno y que, en caso dado, puede estar substituido por 1 a 4 restos de (met) - acrilato adicionales, y

R^3 significa, independientemente para cada cadena que parte de A, hidrógeno o metilo, para la obtención de materiales dentales. *(Reserva del art. 167.2 CPE).*

13. Materiales dentales **caracterizados** porque contienen derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de la fórmula

$$A\left[-(-O-\overset{R^1}{\overset{|}{CH}}-\overset{R^2}{\overset{|}{CH}}-)_n-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-X-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Z-(-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R^3}{\overset{|}{C}}=CH_2)\right]_r$$

en la que

A significa un resto alifático con 2 a 20 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, que contienen un caso dado de 1 a 3 puentes de oxígeno, un resto aromático con 6 a 24 átomos de carbono, un resto aralifático con 7 a 26 átomos de carbono o un resto cicloalifático con 6 a 26 átomos de carbono,

r significa el número de cadenas que parten de A y representa un número de 2 a 6,

R^1 y R^2 son iguales y representan hidrógeno, o diferentes y representan hidrógeno y metilo,

n significa, independientemente para cadena que parte de A, un número de 0 a 5,

X significa el grupo

en el que

R^4 y R^5 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, alcoxi inferior, alquilo inferior o trifluormetilo,

Z significa un resto hidrocarbonado divalente, con 3 a 15 átomos de carbono, alifático, de cadena lineal o de cadena ramificada, que puede contener, en caso dado, de 1 a 3 puentes de oxígeno y que, en caso dado, puede estar substituido por 1 a 4 restos de (met) - acrilato adicionales, y

R^3 significa, independientemente para cada cadena que parte de A, hidrógeno o metilo.

14. Materiales dentales según la reivindicación 13, **caracterizados** porque contienen comonómeros junto a derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$]decanos.

15. Materiales dentales según las reivindicaciones 13 y 14, **caracterizados** porque contienen comonómeros y aditivos en si conocidos y, en caso dado cargas, junto a derivados del ácido (met) - acrílico, que contienen grupos uretano, de triciclo[5.2.1.$0^{2.6}$]decanos.

Las reivindicaciones con la mención del art. 167.2 del Convenio Europeo de Patentes no producirán efectos en España en la medida en que confieran protección a productos químicos o farmacéuticos, conforme a la disposición transitoria del RD 2424/1986, de 10 de Octubre relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea (CPE).